Chemische und elektrochemische Oxydation bei Ketonsäuren

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

SIMON LURIE

aus Libau (Lettland)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1933.

Chemische und elektrochemische Oxydation bei Ketonsäuren

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

SIMON LURIE

aus Libau (Lettland)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1933.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 21. Februar 1933.

Prof. Dr. *M. Reinhard*.
Dekan.

Herrn *Simon Lurie* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 21. Februar 1933 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Chemische und elektrochemische Oxydation bei Ketonsäuren

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. Im chemischen Institut der Universität Basel;
2. In der Universitätsbibliothek Basel;
3. In der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

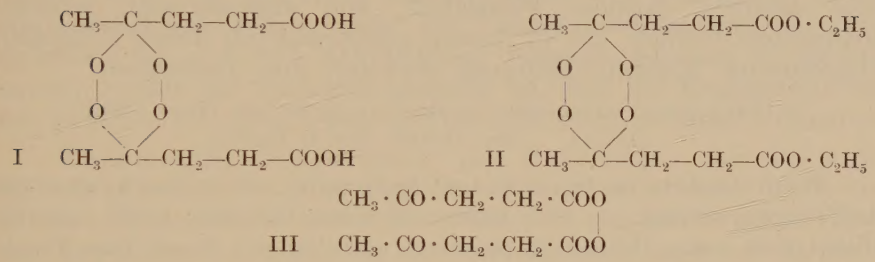
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XIV, Fasciculus Sextus und Volumen XVI, Fasciculus Quartus.

MEINEN LIEBEN ELTERN
GEWIDMET

Lävulinsäure-äthylester-keton-peroxyd.

Das Keton-peroxyd der Lävulinsäure I



entsteht bei der Einwirkung von Ozon auf Kautschuk; seine Konstitution wurde von *R. Pummerer, G. Ebermayer* und *K. Gerlach*[1]) sichergestellt, wodurch die ältere *Harries*'sche Auffassung als „Lävulinaldehyd-diperoxyd" widerlegt worden ist.

Von ganz anderen Gesichtspunkten ausgehend sind wir dem Äthylester dieses Keton-peroxyds begegnet.

Die Lävulinsäure bzw. ihr Kaliumsalz gibt nach *H. Hofer*[2]) bei der Elektrolyse im Sinne der *Kolbe*'schen Synthese das 2,7-Oktandion, mit 50% Ausbeute. Wir wollten nachprüfen, ob diese Elektrosynthese über ein Di-acyl-peroxyd verläuft, und unternahmen es deshalb, das Lävulinsäure-carboxyl-peroxyd III darzustellen. Ein erster Vorstoss in dieser Richtung ging vom Lävulinsäure-äthylester aus. Angesichts seiner Löslichkeit in Wasser hofften wir, aus ihm durch Umsetzung mit hochprozentigem Wasserstoffperoxyd das gesuchte Di-lävulinyl-peroxyd zu gewinnen. Es trat allerdings Reaktion ein, allein sie führte zum Keton-peroxyd des Lävulinsäure-äthylesters II.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Peroxyds. 14,4 g Lävulinsäure-äthylester (1 Mol) wurden mit 5 g 94,5-proz. Wasserstoffperoxyd (1,39 Mol) zuerst bei 0° 3 Stunden und dann noch bei Zimmertemperatur 1 Stunde lang gerührt. Die dünnflüssige homogene Mischung wird nach ein- bis dreitägigem Stehen dickflüssig, und wenn man nun

[1]) B. **64**, 804 (1931). [2]) B. **33**, 650 (1900).

Wasser zugibt, so scheidet sich das entstandene Peroxyd, das im Gegensatz zum Lävulinsäure-äthylester nicht mehr in Wasser löslich ist, als Schicht unten ab. Ausbeute 11—12 g.

Die Zugabe von einigen Tropfen konz. Phosphorsäure beschleunigt wie beim Acetonperoxyd[1]) die Reaktion. Ein grösserer Zusatz von Säure bringt die Gefahr der Verseifung mit sich.

Das Lävulinsäure-äthylester-keton-peroxyd wurde in Äther aufgenommen, mit entwässertem Magnesiumsulfat getrocknet, und schliesslich im Vakuumexsikkator vom Äther befreit. Zurück bleibt eine dickliche farblose Flüssigkeit, von angenehmem, schwach stechendem Geruch, die, in Aceton gelöst und mit durch Essigsäure angesäuerter Kaliumjodidlösung erwärmt, Jod abscheidet.

0,1180 g Subst. verbrauchten 14,00 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ (Titer 1,069)
$C_7H_{12}O_4$ Ber. O 9,99 Gef. O 10,15%

Beim Stehen im Exsikkator, manchmal schon nach zwei bis drei Tagen, manchmal erst nach mehreren Wochen, trübt sich die Flüssigkeit unter Bildung farbloser Kryställchen. Nach dem Trocknen auf dem Tonteller zeigten sie den Smp. 69°. Erhitzt man weiter, so beobachtet man bei 110° eine beginnende, bei 120° eine stürmische Gasentwicklung. Das Peroxyd lässt sich aus Äther umkrystallisieren; es scheidet sich beim Verdunsten des Äthers in Blättchen ab, deren Schmelzpunkt nun bei 71—72° liegt. Das feste Produkt besitzt denselben, der Formel $C_7H_{12}O_4$ entsprechenden Oxydationswert.

0,1932 g Subst. verbrauchten 22,90 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ (Titer 1,057)
$C_7H_{12}O_4$ Ber. O 9,99 Gef. O 10,02%

Die Elementaranalyse des festen Peroxyds gelingt nur, wenn man das Peroxyd in viel gepulvertem Kupferoxyd auf eine weite Strecke des Verbrennungsrohrs verteilt.

0,0895 g Subst. gaben 0,1702 g CO_2 und 0,0601 g H_2O
0,1011 g Subst. gaben 0,1925 g CO_2 und 0,0721 g H_2O
0,2251 g Subst., 17,24 g C_6H_6, $\Delta = 0{,}20°$ (Kryoskopie)
0,2738 g Subst., 17,24 g C_6H_6, $\Delta = 0{,}25°$

$(C_7H_{12}O_4)_2$ Ber. C 52,47 H 7,55% Mol.-Gew. 320,19
Gef. „ 51,86; 51,92 „ 7,51; 7,98% „ 334,9; 325,8

Dem festen Ester-peroxyd kommt demnach das der Formel II entsprechende doppelte Molekulargewicht zu.

Man hätte vermuten können, das flüssige Peroxyd sei monomolekular. Doch zeigt es genau dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Molekulargewicht wie das feste; es bleibt nur flüssig wegen der Langsamkeit der Krystallisation.

[1]) *R. Wolffenstein*, B. **28**, 2267 (1895).

0,0978 g Subst. gaben 0,1853 g CO_2
0,1183 g Subst. gaben 0,0804 g H_2O
0,3764 g Subst., 17,24 g C_6H_6, $\Delta = 0{,}35^0$ (Kryoskopie)
0,4559 g Subst., 17,24 g C_6H_6, $\Delta = 0{,}40^0$

$(C_7H_{12}O_4)_2$ Ber. C 52,47 H 7,55% Mol.-Gew. 320,19
Gef. „ 51,66; — „ —; 7,60% „ 319,5; 339,0

Das Peroxyd verbrennt unter lebhafter Verpuffung im Platintiegel, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Es ist wochenlang haltbar, ohne an Oxydationswert einzubüssen.

Verseifung des Peroxyds. Eine Portion des festen Peroxyds wurde mit Kalilauge verseift, wobei sich eine starke Sauerstoffentwicklung zeigte. Aus der Verseifungsflüssigkeit liess sich zwischen 78 und 82° Äthylalkohol herausdestillieren (Jodoformprobe), womit der Nachweis geleistet ist, dass die Estergruppe von der Reaktion mit dem Wasserstoffperoxyd nicht betroffen worden ist.

Thermische Zersetzung des Peroxyds. 0,5—0,8 g des Lävulinsäure-äthylester-keton-peroxyds wurden in einer innen verzinnten Bronzebombe durch Eintauchen in ein 240° warmes Ölbad zur Explosion gebracht. Es entstand Kohlendioxyd sowie kleine Mengen saurer und indifferenter Flüssigkeiten, während ein Teil verharzt und verkohlt. Die Menge des Kohlendioxyds entspricht ungefähr 1 Mol. auf 1 Mol. Keton-peroxyd.

0,4031 g Subst. gaben 0,0911 g CO_2
$C_7H_{12}O_4$ Ber. CO_2 27,48 Gef. 22,6%

Die flüssigen Produkte erwiesen sich teilweise als Fettsäureester, teilweise als freie Fettsäuren. Ein Diketon, wie bei der Elektrolyse, liess sich nicht nachweisen; das 2,7-Oktandion siedet unter 10 mm bei 114°, die Esterportion aber unter Atmosphärendruck bei 98—125°.

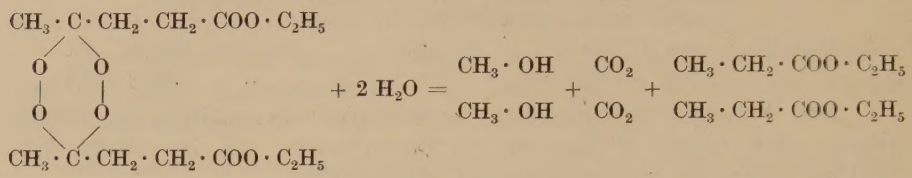
Der Versuch verläuft unter viel geringerer Verharzung, wenn man das Lävulinsäure-äthylester-keton-peroxyd (ca. 4 g) nur im Wasserbad, unter 12 mm Druck, allmählich und vorsichtig erhitzt. Das esterartig und sauer riechende Destillat wurde durch Behandeln mit Natriumcarbonat in saure und indifferente Anteile getrennt. Die Säuren wurden mit Wasserdampf destilliert, ins Calciumsalz verwandelt und mit Silbernitrat gefällt.

0,2083 g Subst. gaben 0,1203 g Ag
$C_3H_5O_2Ag$ (Propionat) Ber. Ag 59,63%
$C_4H_7O_2Ag$ (Butyrat) „ „ 55,34%
Gef. „ 57,75%

Die Ester wurden mit 15-proz. Kalilauge verseift und nach dem Ansäuern mit Wasserdampf destilliert und über das Calciumsalz in das Silbersalz verwandelt.

0,2440 g Subst. gaben 0,1381 g Ag
Gef. Ag 56,60%

Sehr wahrscheinlich liegt Propionsäure und Propionsäure-ester vor, entstanden etwa nach dem Schema



Aus dem braunen zähflüssigen Rückstand im Kolben schieden sich nach einigen Tagen Krystalle vom Smp. 179—180° ab, offenbar Bernsteinsäure. Misch-Schmelzpunkt mit reiner Bernsteinsäure 179°.

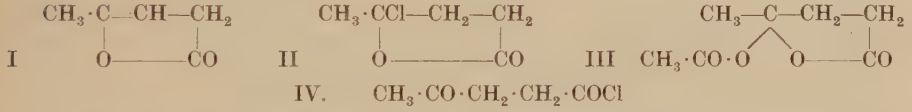
12 g Peroxyd lieferten 3 g Ester, 1,5—2 g freie flüchtige Säuren und eine ganz kleine Menge Bernsteinsäure.

Chemische und elektrochemische Oxydationsversuche mit Lävulinsäure und mit δ-Propionyl-n-valeriansäure.

1. Weitere Versuche zur Darstellung von Peroxyden aus Lävulinsäure.

Wir haben früher[1]) über unsere Absicht, ein Carboxyl-peroxyd der Lävulinsäure darzustellen, berichtet; wir erhielten damals aus Lävulinsäure-ester und Wasserstoffperoxyd das (bimolekulare) Lävulinsäure-äthylester-keton-peroxyd.

Weitere Versuche im Hinblick auf die Gewinnung des Carboxyl-peroxyds der Lävulinsäure gingen aus vom α-Angelicalacton I, vom Chlorvalerolacton II[2]) (dem Produkte der Addition von Chlorwasserstoff an α-Angelicalacton), von der Acetyl-lävulinsäure III und vom Einwirkungsprodukte von Thionylchlorid auf Lävulinsäure, das nach *G. R. Clemo* und *G. R. Ramage*[3]) als Lävulylchlorid IV betrachtet werden kann und das wenigstens gelegentlich als solches reagiert (das aber nach unsern Analysen als Gemisch von I und II erscheint):



Aus den genannten Stoffen werden durch die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd oder Bariumperoxyd unter verschiedenen Bedingungen[4]) Peroxyde erhalten, aber in keinem Fall war ein Carboxyl-peroxyd entstanden; immer handelte es sich um Keton-peroxyde, und zwar meist um uneinheitliche und sehr zersetzliche Präparate. Nur in einzelnen Versuchen mit Acetyl-lävulinsäure ist es gelungen, ein krystallisiertes Präparat zu fassen, das sich als Keton-peroxyd der Lävulinsäure erwies und das identisch ist mit dem von *C. Harries*[5]) bzw. von *R. Pummerer, G. Ebermayer* und *K. Gerlach*[6]) erhaltenen Produkt.

15,8 g Acetyl-lävulinsäure wurden bei Zimmertemperatur mit 2 Mol 93-proz. Wasserstoffperoxyd zusammengebracht, was zuerst ein Sinken der Temperatur veranlasst; dann tritt unter Auflösung Erwärmung ein. Hierauf wurde mit Wasser stark verdünnt und mit Äther extrahiert. Das Produkt riecht zunächst stechend nach Essig-

[1]) Helv. **14**, 1445 (1931).

[2]) Das z. B. mit Wasser wie ein Chlorid der Lävulinsäure sofort Chlorwasserstoff und Lävulinsäure bildet.

[3]) Soc. **1931**, 54 (1931).

[4]) Die im Manuskript der Diss. zu finden sind.

[5]) B. **38**, 1201 (1901). [6]) B. **64**, 804 (1931).

säure, verliert aber den Geruch im Exsikkator allmählich und wird dickflüssig; es verpufft auf dem Platinblech heftig. Aus Kaliumjodid scheidet es Jod ab.

0,1665 g Subst. verbrauchten 25,08 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ (Titer 1,085)

$(C_5H_8O_4)_2$ Ber. O 12,12 Gef. O 13,07%

Bei vorsichtigem Arbeiten kann man die Essigsäure durch eine Teilneutralisation mit Natriumcarbonat binden, worauf das Peroxyd auskrystallisiert. In diesem Zustand zeigte es den von *Harries* beschriebenen, schwankenden, bis 196° steigenden Smp.

0,0845 g Subst. gaben 0,1421 g CO_2 und 0,0496 g H_2O

$(C_5H_8O_4)_2$ Ber. C 45,43 H 6,11%

Gef. „ 45,85 „ 6,56%

2. Die Oxydation von Kaliumlävulinat mit Kaliumpersulfat.

Die Frage, ob bei der Elektrolyse der Lävulinate ein Carboxylperoxyd das Zwischenprodukt bildet, muss somit einstweilen offen bleiben, da es noch nicht gelungen ist, ein solches Peroxyd darzustellen. Dagegen fanden wir noch eine andere Reaktion, bei der sich Lävulinsäure einem Oxydationsmittel gegenüber gleich verhält wie die einbasischen Fettsäuren.

Durch *Fr. Fichter* und *Leandro Panizzon*[1]) ist die Oxydation von Kaliumacetat durch Kaliumpersulfat bei Gegenwart von Kaliumcarbonat ausführlich untersucht worden, wobei unter andern Produkten Methan entsteht, dessen Bildung als Produkt einer Oxydation durch das intermediäre Auftreten von Essigpersäure erklärt werden kann. In ähnlicher aber noch verwickelterer Reaktion liefert Propionat mit Kaliumpersulfat Äthan und Methan[2]).

Ganz analog verhält sich nun lävulinsaures Kalium, indem unter der Einwirkung von Kaliumpersulfat Methyl-äthyl-keton (Butanon) und Kohlendioxyd entsteht. Die einfachste Formulierung für diesen Vorgang

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3 + CO_2$$

wird den Verhältnissen nicht gerecht, denn ganz abgesehen davon, dass es unerklärt bleibt, warum gerade ein Oxydationsmittel für den Zerfall nötig ist, so entsteht aus 1 Mol Lävulinsäure regelmässig mehr als 1 Mol Kohlendioxyd, und neben dem Keton in reichlicher Menge (dem Gewichte nach anderthalbmal so viel) ein nicht näher charakterisierbarer Stoff oder ein Stoffgemisch in Form einer in Wasser unlöslichen braunen Harzmasse.

11,6 g Lävulinsäure (0,1 Mol) werden mit 7,18 g (0,103 Mol) Kaliumcarbonat neutralisiert und mit 0,12 Mol Kaliumpersulfat (Gesamtvolumen 100 cm³) auf dem Wasserbad erwärmt. Bei 60 –70° tritt eine lebhafte Kohlendioxydentwicklung auf. Die entweichenden Gase gingen durch einen langen Kühler in zwei mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlte Vorlagen, wo sich das Butanon nebst etwas Wasser kondensierte. Nach der Abscheidung des Wassers durch Calciumchlorid siedete das Keton (2,01 g) vom ersten

[1]) Helv. **15**, 996 (1932).

[2]) *Fr. Fichter* und *H. E. Suenderhauf*, Helv. **16**, 338 (1933).

bis zum letzten Tropfen bei 79—80°; dieser Siedepunkt, sowie der Schmelzpunkt des Semicarbazons, 135°, bewies die Natur des vorliegenden Stoffes als Äthyl-methyl-keton[1]).

Aus dem Kolben wurden 3,01 g Harzmasse herausgezogen.

Zur Kohlendioxydbestimmung wurden die Gase aus einem kleineren Ansatz (Kaliumlävulinat aus 2,9 g Lävulinsäure, dazu 0,5444 g K_2CO_3 als Überschuss, 8 g Kaliumpersulfat, 100 cm³) in 200 cm³ titrierte Bariumhydroxydlösung geleitet, wovon 132,95 cm³ (entsprechend 69,8 cm³ n. HCl) entsprechend 1,5356 g CO_2 verbraucht wurden. Davon ist abzuziehen der Kohlendioxydgehalt des überschüssigen Kaliumcarbonats (das ebenfalls zersetzt worden war) = 0,1733 g CO_2, so dass auf Rechnung der Lävulinsäure kommen 1,3623 g CO_2. 1 Mol CO_2 aus 2,9 g Lävulinsäure macht aber nur 1,0994 g, es sind somit aus 1 Mol Lävulinsäure 1,24 Mol CO_2 entstanden.

3. Die Elektrolyse des Kaliumsalzes der δ-Propionyl-n-valeriansäure.

Das Scheitern der Versuche zur Darstellung eines Carboxylperoxyds der Lävulinsäure veranlasste uns dazu, eine Ketonsäure mit grösserem Abstand von Carbonyl und Carboxyl zu suchen, in der Hoffnung, dann ungestörter Reaktionen am Carboxyl vornehmen zu können. Unter Berücksichtigung des gegenwärtigen niedern Preises der Adipinsäure[2]) wählten wir die δ-Propionyl-n-valeriansäure oder Octanon-6-säure-1 VI, die nach den Angaben von *E. E. Blaise* und *A. Koehler*[3]) aus dem Chlorid des Adipinsäuremonoäthylesters V durch die Einwirkung von Zinkäthyljodid gewonnen wurde:

V $C_2H_5 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl + JZnC_2H_5 =$
$C_2H_5OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5 + ZnClJ$

VI $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$

Zur Darstellung des Adipinsäure-monoäthylesters eignet sich das Verhältnis $1\frac{1}{2}$ Mol Alkohol (69 g) auf 1 Mol Adipinsäure (146 g) am besten, woraus bei Zugabe von 5 g konz. Schwefelsäure nach sechsstündigem Kochen auf dem Wasserbad 72—80 g saurer Ester neben 72 neutralem Ester (und etwas unveränderter Adipinsäure) erhalten werden. Der saure Ester wird nach dem Behandeln mit eiskalter Sodalösung und nach Entfernung des neutralen durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure freigemacht und nach dem Sättigen der Lösung mit Ammoniumsulfat mit Äther herausgeholt. Krystallnadeln, Smp. 29°, Sdp.$_{15\,mm}$ 174°. Diese Vorschrift liefert unmittelbar viel bessere Ausbeuten an dem Monoester als die von *Blaise*.

Das Chlorid des Adipinsäure-monoäthylesters entsteht in einer Ausbeute von 98%, wenn man den sauren Ester mit einem geringen Überschuss von Thionylchlorid einige Stunden stehen lässt und dann destilliert. Sdp.$_{15\,mm}$ 124°.

Für die Synthese der Octanon-6-säure-1-esters aus Adipinsäure-monoäthylesterchlorid und Zinkäthyljodid benützten wir die bewährten Vorschriften von *E. E. Blaise*[4]). Wir möchten in Übereinstimmung mit *H. Rupe* und *C. A. Kloppenburg*[5]) betonen, dass die Gewinnung von Zinkäthyljodid danach äusserst glatt verläuft, während die vom Zinkmethyljodid auf Grund jener Vorschriften kaum gelingt.

Die Ausbeute am Octanon-6-säure-1-äthylester erreichte 85%; Sdp.$_{12\,mm}$ 125—127°.

---

[1]) *Pickard* und *Kenyon* geben für das Semicarbazon den Smp. 135—136° (bei langsamem Erhitzen) an, Soc. **103**, 1936 (1913).

[2]) Die *Deutschen Hydrierwerke* in Berlin-Charlottenburg liefern das Kilo zu RM. 4.50.

[3]) Bl. [4] **7**, 215 (1910).

[4]) Bl. [4] **9**, I—XXVI (1911).

[5]) Helv. **9**, 367 (1919).

Durch Verseifung mit Kalilauge entsteht mit 80% Ausbeute die Octanon-6-säure-1. Durch Destillation unter vermindertem Druck wird sie rein weiss erhalten. Sdp.$_{15\,mm}$ 175—177°[1]). Sie lässt sich aus Äther, aus Benzol oder aus Petroläther umkrystallisieren; Smp. 52°.

Elektrolyse: 1,58 g Octanon-6-säure-1 werden mit 0,69 g Kaliumcarbonat in 10 cm³ Wasser neutralisiert und in einem Reagenzglas mit seitlichem Rohransatz zwischen Platinelektroden elektrolysiert, mit einer anodischen Stromdichte von 2 Amp./cm², wobei von aussen mit Eis-Kochsalzmischung tüchtig gekühlt wurde. Gleich zu Beginn der Elektrolyse sieht man ein gelbes Öl auftreten, das angenehm riecht und bald krystallinisch erstarrt. Es wurde das Doppelte der theoretischen Strommenge durchgeleitet; das während der Elektrolyse entwickelte Kohlendioxyd wurde in titriertem Barytwasser aufgefangen, und am Schluss wurde der Elektrolyt angesäuert und durch einen Luftstrom der Rest des Kohlendioxyds herausgeholt.

Die verbrauchte Bariumhydroxydlösung entspricht 14,96 cm³ n. HCl oder 0,3291 g CO_2; nach der Gleichung

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH \\ CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH \end{matrix} + O = H_2O \begin{matrix} CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \text{VII} \end{matrix} + 2\,CO_2$$

kann die Maximalmenge bei quantitativem Verlauf der *Kolbe*'schen Diketonsynthese 0,44 g betragen, die Ausbeute erreicht also 74,8%.

Zur präparativen Gewinnung des Diketons arbeitet man in offenem Gefäss, und sorgt durch zeitweiligen Zusatz von Octanon-6-säure-1, dass die Reaktion immer sauer bleibt.

3,12-Tetradecan-dion VII. Das Diketon wird aus Äther einigemal umkrystallisiert; es bildet geruchlose, weisse Blättchen, Smp. 72—74°; Sdp.$_{4\,mm}$ 125°. In Wasser ist es unlöslich, dagegen löslich in Äther und in Alkohol und sehr leicht löslich in Benzol. Bei der Elementaranalyse verlangt seine Flüchtigkeit besondere Vorsicht.

0,0963 g Subst. gaben 0,2605 g CO_2 und 0,0985 g H_2O
0,0930 g Subst. gaben 0,2531 g CO_2 und 0,0994 g H_2O
4,585 mg Subst. gaben 12,41 mg CO_2 und 4,625 mg H_2O (Dr. *H. Weil*)
5,168 mg Subst. gaben 14,035 mg CO_2 und 5,280 mg H_2O (Dr. *A. Schœller*)
$C_{14}H_{36}O_2$ Ber. C 74,27 H 11,58%
Gef. „ 73,78; 74,22; 73,82; 74,22 „ 11,45; 11,95; 11,29; 11,45%

Disemicarbazon des 3,12-Tetradecan-dions. Weisse Krystalle aus Alkohol; das Präparat ist schwer löslich und zersetzt sich etwas bei öfterem Umkrystallisieren. Smp. 181° unter Zersetzung.

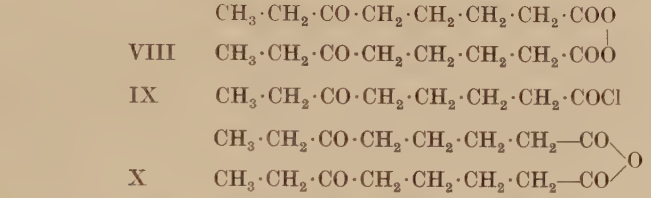
3,960 mg Subst. gaben 8,30 mg CO_2 und 3,295 mg H_2O (Dr. *H. Weil*)
4,305 mg Subst. gaben 9,0 mg CO_2 und 3,585 mg H_2O (Dr. *H. Weil*)
0,1020 g Subst. gaben 21,37 cm³ N_2 (18°, 740 mm)
3,40 mg Subst. gaben 0,738 cm³ N_2 (18°, 711 mm) (Dr. *H. Weil*)
$C_{16}H_{32}O_2N_6$ Ber. C 56,42 H 9,48 N 24,70%
Gef. „ 57,16; 57,02 „ 9,31; 9,32 „ 24,11; 23,83%

[1]) *E. E. Blaise* und *A. Koehler* geben an: Sdp.$_{9\,mm}$ 160—161°, Bl. [4] **7**, 215 (1910).

Die Elektrolyse der Octanon-6-säure-1 verläuft demnach wie diejenige der Lävulinsäure, indem sich eine normale *Kolbe*'sche Synthese vollzieht; das erhaltene Diketon schliesst sich in seinen Eigenschaften den homologen Verbindungen an; so zeigt z. B. das Tridecandion-(2,12) den Smp. 72°, sein Disemicarbazon den Smp. 184°[1]).

4. Versuche zur Darstellung eines Carboxyl-peroxyds aus Octanon-6-säure-1.

Nachdem wir gezeigt hatten, dass die Elektrolyse der Octanon-6-säure-1 normal verläuft, versuchten wir nun, aus dieser Ketonsäure ein echtes Carboxyl-peroxyd VIII darzustellen, wozu wir entweder das Chlorid IX oder das Anhydrid X als Ausgangsmaterial benötigten.



Thionylchlorid wirkt auf Octanon-6-säure-1 beim Erwärmen leicht ein; nach dem Vertreiben des überschüssigen Thionylchlorids bleibt eine sehr dickflüssige Masse, aus der man unter 5 mm Druck manchmal bei 105° eine kleine Fraktion abdestillieren kann, während die Hauptmenge unter plötzlicher Gasentwicklung erstarrt.

0,241 g Subst gaben 0,2256 g AgCl

$C_8H_{13}O_2Cl$ Ber. Cl 20,08 Gef. Cl 23,30%

Es liegt sicher nicht das normale Säurechlorid vor, der Stoff reagiert mit Wasser nur sehr träge. Ausserdem ist die Ausbeute viel zu klein, weil das meiste verharzt.

Ein Versuch zur Darstellung des Anhydrids durch Erwärmen des Natriumsalzes der Octanon-6-säure-1 mit der berechneten Menge Essigsäure-anhydrid in Benzol lieferte überraschenderweise ein Additionsprodukt von 1 Mol Octanon-6-säure-1 mit 1 Mol Benzol vom Smp. 78—82°, das sich schon bei eintägigem Stehen in die Octanon-6-säure-1 vom Smp. 52° umwandelte.

0,3482 g Subst. verbrauchten 7,62 cm³ 0,2-n. KOH (mit überschüssiger Lauge erwärmt und mit 0,2-n. HCl zurücktitriert)

$C_8H_{14}O_3 + C_6H_6$ Ber. Äquiv.-Gew. 236,15 Gef. Äquiv.-Gew. 228,5

Ein Anhydrid oder ein Acetylderivat analog der Acetyl-lävulinsäure hätten viel mehr Lauge verbraucht.

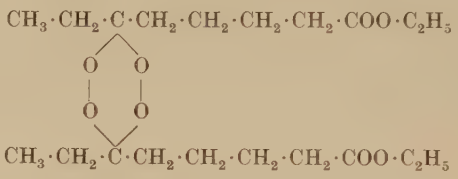
---

[1]) *v. Braun*, B. **46**, 1791 (1913).

Erwärmt man etwa 3 g des frisch dargestellten Körpers mit überschüssiger Natronlauge und lässt die abziehenden Dämpfe durch Nitriersäure streichen, so findet man dort Nitrobenzol und Dinitrobenzol.

Eigentümlicherweise entsteht das Additionsprodukt nicht, wenn man einfach Octanon-6-säure-1 mit Benzol erwärmt.

Ein Keton-peroxyd des Octanon-6-säure-1-äthylesters XI entstand analog wie Lävulinsäure-äthylester-keton-peroxyd durch Zusammenbringen von 5,5 g des Octanon-6-säure-1-äthylesters mit 1,5 g 92-proz. Wasserstoffperoxyd, wobei sich der Ester allmählich



XI $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(OO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$

auflöst. Nach zwei Tagen verdünnt man mit Wasser und extrahiert das Peroxyd mit Äther; es bleibt nach dem Verdunsten des Äthers als angenehm riechende Flüssigkeit zurück, die, in Aceton gelöst, aus essigsaurer Kaliumjodidlösung Jod freimacht.

0,1565 g Subst. verbrauchten 14,30 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_8$

$C_{20}H_{36}O_8$ Ber. O 7,92; Gef. O 7,32%

Die Hoffnung, aus der Octanon-6-säure-1 ein richtiges Carboxylperoxyd darstellen zu können, hat sich somit einstweilen nicht erfüllt.

5. Oxydation von Octanon-6-säure-1 mit Kaliumpersulfat in carbonatalkalischer Lösung.

Analog den im Abschnitt 2 beschriebenen Versuchen mit Lävulinsäure wurden 3,14 g Octanon-6-säure-1, 1,4 g Kaliumcarbonat und 5,5 g Kaliumpersulfat in 25 cm³ Wasser auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei entweicht Kohlendioxyd und ein flüchtiges Keton, das in einem mit Semicarbazid-chlorhydrat- und Natriumacetat-lösung beschickten kleinen *Péligot*-Rohr ein weisses krystallisiertes Semicarbazon vom Smp. 99—100° absetzte; es ist das Semicarbazon des Äthyl-butyl-ketons XII, das seinerseits unter Kohlendioxydabspaltung entsteht.

XII $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$

4,165 mg Subst. gaben 8,415 mg CO_2 und 3,640 mg H_2O

4,150 mg Subst. gaben 0,9139 cm³ N_2 (17°, 711 mm)

3,50 mg Subst. gaben 0,7796 cm³ N_2 (19°, 711 mm)

$C_8H_{17}ON_3$ Ber. C 56,09 H 10,01 N 24,55%

Gef. „ 55,11 „ 9,65 „ 24,36; 24,37%

Auch hier wieder darf man indes nicht an einen simplen Zerfall nach der Gleichung

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow$$
$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 + CO_2$$

denken, denn erstens ist die Kohlendioxydausbeute grösser, z. B. 0,4147 g CO_2 aus 1,367 g $C_8H_{14}O_3$, statt nur 0,3807 g; zweitens entsteht ein einstweilen nicht entwirrtes Gemisch hochmolekularer Stoffe (1,2 g aus 3,16 g $C_8H_{14}O_3$), das vermutlich die dem Reduktionsprodukt 3-Heptanon korrespondierenden Oxydationsprodukte enthält; drittens findet sich noch Valeriansäure.

6. Zusammenfassung.

Die Frage, ob bei der *Kolbe*'schen Elektrosynthese mit Ketonsäuren als Zwischenprodukte die Carboxyl-peroxyde dieser Ketonsäuren entstehen, würde zu beantworten sein, wenn es gelänge, auf unabhängigem Wege ein derartiges Peroxyd darzustellen und seine Zersetzung zu untersuchen.

Dieses Ziel konnte bei der Lävulinsäure bisher nicht erreicht werden, weil einerseits die Neigung zur Bildung von Angelicalacton und seinen Derivaten, andrerseits die Leichtigkeit der Bildung von Keton-peroxyden die Reaktion immer in andere Bahnen lenkt.

Auch bei der Octanon-6-säure-1, wo infolge des grösseren Abstandes von Keton-carbonyl und Carboxyl die Reaktionen der letzteren Gruppe ungestört verlaufen sollten, ist das Ziel noch nicht erreicht worden. Zwar gelingt mit ihr die *Kolbe*'sche Elektrosynthese ganz glatt, aber weder das Säurechlorid noch das Anhydrid liessen sich gewinnen. Einzig ein Ester-keton-peroxyd wurde (wie bei der Lävulinsäure) leicht erhalten.

Beide Ketonsäuren, die Lävulinsäure und die Octanon-6-säure-1, werden in alkalischer Lösung durch Kaliumpersulfat unter Abspaltung von Kohlendioxyd zu den einfachen Ketonen Methyl-äthyl-keton und Äthyl-butyl-keton abgebaut, wobei aber, ähnlich wie bei der Bildung von Methan durch Oxydation von Acetat mit Persulfat, ein verwickelter Verlauf anzunehmen ist, unter gleichzeitiger Bildung von sauerstoffreicheren Produkten, die in reichlicher Menge, aber nur in amorpher Form erhalten wurden.

Curriculum vitae.

Ich, Simon Lurie von Libau (Lettland), wurde am 17. Oktober 1909 in meinem Heimatort geboren als Sohn des Kaufmanns Julius Lurie in Libau und seiner Gattin Betty geb. Kaufmann.

Im Jahre 1917 besuchte ich die deutsche, darauf ab 1919 die russische Primarschule in Libau. Vom Jahre 1922 war ich Schüler der russischen Realschule von Libau, deren Maturitätszeugnis ich im Juli 1926 erhielt, worauf ich im Oktober desselben Jahres mich an der Universität Basel immatrikulierte, um mich dem Studium der Chemie zu widmen.

Ich begann meine Studien an der Universität Basel in der Anstalt der anorganischen Chemie bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, und zu Beginn des Sommersemesters 1929 bestand ich das anorganische und analytische Vorexamen.

Darauf studierte ich bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe organische Chemie und nach dem organischen Vorexamen begann ich im Oktober 1930 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter die vorliegende Arbeit, die im Dezember 1932 ihren Abschluss fand.

Im Verlauf meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika bei den Herren Proff. Dr. Fr. Fichter, H. Rupe, A. L. Bernoulli, G. Senn, A. Hagenbach, P. Ruggli, H. Erlenmeyer, F. Bürki, P. Buchner.

Es sei hier die Gelegenheit ergriffen, allen genannten Herren für ihre Mühe, ganz besonders aber meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter für die vielfache freundliche Förderung meinen tiefsten Dank auszusprechen.